UEBER EINIGE DERIVATE

DES

METACYMOL'S.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. BREISGAU

VON

L. STÜSSER

AUS DORP BEI SOLINGEN.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1881.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0136

Seinen Geschwistern

gewidmet

vom

Verfasser.

Unter dem Namen „Cymol“ von der Formel $C_{10}H_{14}$ begreift man Kohlenwasserstoffe, welche sich von Benzol dadurch ableiten, dass in demselben ein Wasserstoffatom durch Methyl und ein zweites Wasserstoffatom durch Propyl ersetzt ist. Der Theorie nach sind für **jeden der beiden** Propylreste **drei** solcher Verbindungen möglich. An dieser Stelle sollen nur die Normal Cymole betrachtet werden

Das am längsten bekannte Cymol enthält die Methyl- und Propyl-Gruppe in der Parastellung und wurde zuerst aus dem im Cuminum cyminum fertig gebildeten römischen Kümmelöl dargestellt, später, im Jahre 1868 von Fittig, Schäfer u. a. auf synthetische Weise erhalten. Die beiden übrigen Cymole sind erst seit neuester Zeit bekannt und zwar wurde das die Methyl- und Propyl-Gruppe in der Stellung 1, 2 enthaltende Orthocymol von Claus[1]) und Hansen, das Metacymol hingegen, dem die Stellung der Methyl- und Propyl-Gruppe 1, 3 zukommt, von Claus[2]) und Stüsser dargestellt.

Ich unternahm auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. A. Claus die weitere Untersuchung des Meta-Cymols um so lieber, als dieser Kohlenwasserstoff von meinem Bruder dargestellt wurde.

---

[1]) Berl. Ber. 13, 897.
[2]) Berl. Ber. 13, 899.

Zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes verfuhr ich im Wesentlichen nach der Methode, welche von meinem Bruder angegeben worden ist; zugleich versuchte ich aber auch aus dem käuflichen Toluidin, das bekanntlich ein Gemenge von Para- und Ortho-Toluidin ist, Metacymol darzustellen, da das reine Paratoluidin bedeutend theurer ist, als das käufliche Toluidin. Ich wollte nämlich konstatiren, ob man durch Verarbeitung des käuflichen Gemisches Metacymol billiger darstellen könne, als durch Verarbeiten des viermal so theuren, reinen Paratoluidin's. Um die erhaltenen Resultate richtig mit einander vergleichen zu können, scheint es mir gerathen, die Darstellung des Metacymol's aus Toluidin nochmals kurz zu beschreiben.

Darstellung des Metabromtoluol's aus Paratoluidin.

Da bei der Einwirkung von Brom auf Toluidin die Substitution im Benzolkern an verschiedenen Stellen der Methylgruppe gegenüber zugleich erfolgt, dagegen beim Bromiren des Acettoluidin's die Bromirung nur an einer Stelle und zwar an der Metastelle eintritt, so stellte ich zunächst das Acettoluidin dar.

Zu dem Zwecke bringt man das reine Paratoluidin mit der äquivalenten Menge Eisessig zusammen; das Produkt färbt sich röthlich und nach kurzer Zeit scheiden sich lange Nadeln ab; es hat sich zunächst essigsaures Paratoluidin gebildet, das nun durch andauerndes Erhitzen unter Austritt von Wasser in Acetyltoluidin übergeht. Um die Reaction zu beenden, muss auf dem Luftbade circa 18 Stunden gekocht werden, wobei sich die Masse regelmässig braun schwarz färbte. Um aus derselben das reine Acetyl-Paratoluidin zu erhalten, fraktionirte ich das am Rückflusskühler gekochte Produkt aus einem Retörtchen auf dem Luftbade. Zuerst destillirt Wasser, Essigsäure, essigsaures Toluidin, hierauf bei 283—304° C. Acetyl-Paratoluidin über. Wegen der hohen Temperatur muss dabei jeder Luftzug fern gehalten werden, da sonst die Retorten springen. Bis 280° C. destillirt man in ein Glasrohr, von 280—304° C. in ein Rohr von Weissblech, weil bei dieser hohen Temperatur theils die Vorlagen von Glas springen, theils auch viel Substanz verloren geht, da die Vorlagen nicht stark abgekühlt werden dürfen. Der Retortenhals muss

möglichst kurz sein, damit das Destillat sich nicht darin verdichten kann.

Das Acet-p-toluidin krystallisirt und sublimirt in schönen Nadeln, es schmilzt bei 145° C. und ist in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich.

Um das Metabromacetparatoluidin darzustellen, lässt man auf das, aus Wasser umkrystallisirte Acet-p-toluidin die berechnete Menge (1 Mol.) Brom als Bromwasser in dünnem Strahle unter stetem Umrühren, um die Bildung von Harzen zu vermeiden, zufliessen. Nachdem alles Bromwasser zugegeben ist, wird der Process durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt; dabei muss man jedoch stets umrühren, um Verharzungen zu vermeiden. Hierauf filtrirt man und wäscht das röthliche Produkt behufs Entfernung der Bromwasserstoffsäure mit Wasser aus. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade erhält man ein mehr oder weniger röthlich gefärbtes Pulver, dessen Färbung wesentlich von der Concentration, in der das Bromwasser zur Verwendung gekommen war, abhängt.

Das Acet-m-brom-p-toluidin schmilzt bei 116° C., krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln und ist in Alkohol leicht, in Wasser dagegen schwer löslich.

Zur Eliminirung des Essigsäureradikal's aus der Amidogruppe werden nun je 100 Gr. des gut getrockneten Bromtoluidin's mit circa 300 Gr. Alkohol und 33 Gr. Aetzkali sechs Stunden am aufrechtstehenden Kühler erhitzt, hierauf der Alkohol überdestillirt und das zurückgebliebene Oel mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Metabrom-p-toluidin ist ein farbloses Oel, welches sich bei circa 225° C. fast momentan zersetzt.

Um die Ueberführung des Bromtoluidin's in das entsprechende Bromtoluol durch Ersetzen der Amidogruppe durch ein Wasserstoffatom — wohl die schwierigste der hier zu besprechenden Reactionen — auszuführen,

versuchte ich zunächst die Anwendung von reinem Salpetrigsäure-Aethylester: Dabei erhielt ich die Diazoverbindung als gelblich-braunes, festes Produkt. Diese Masse zersetzte ich durch Erhitzen mit dem dreifachen Volumen möglichst absoluten Alkohol's auf dem Wasserbad. Die Ausbeute war jedoch im Ganzen sehr gering. Nun erhitzte ich Bromtoluidin mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohol's und der Hälfte Salpetrigsäureäthylester's mehr, als die berechnete Menge, auf dem Wasserbade am Rückflusskühler einige Stunden. Da ich aber auch auf diese Weise keine gute Ausbeute erzielen konnte, so kehrte ich zu der ursprünglichen Griess'schen Methode zurück und leitete in die Lösung des Metabromtoluidin's in möglichst wasserfreiem Alkohol direct das trockne sogenannte Salpetrigsäure-Gas ein, wie es aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelt wird. Nach einiger Zeit war das Bromtoluidin in der abgekühlten Flasche in die Diazoverbindung, eine gelbliche, feste Masse, verwandelt. Dieses Produkt zersetzte ich vorsichtig auf dem Wasserbade durch Kochen mit dem vierfachen Volumen absoluten Alkohol's, kühlte die Flasche, leitete hierauf noch einige Zeit salpetrige Säure ein, erhitzte alsdann auf dem Wasserbade, bis kein Salpetrigsäureäther mehr entwich, und fällte das Metabromtoluol mit Wasser aus; das ausgeschiedene schwarze Oel destillirt man am besten mit Wasserdämpfen; und das auf diese Weise erhaltene fast farblose Oel braucht nach dem Trocknen mit Chlorcalcium nur einmal destillirt zu werden, um das Metabromtoluol in vollkommener Reinheit als bei 181—182° C. constant siedendes farbloses Oel zu liefern.

Darstellung des Metabromtoluol's aus dem käuflichen Toluidin.

Bei der Verarbeitung des käuflichen Toluidin's zu Metabromtoluol fand ich, dass die Processe bei analoger Leitung im Wesentlichen analog und glatt verlaufen. Die Produkte unterscheiden sich im Ganzen wenig von einander und in dieser Beziehung möchte ich nur das Folgende kurz hervorheben.

Das Paratoluidin wurde beim Kochen mit Eisessig fest; beim käuflichen Toluidin war dies nicht der Fall. Letzteres lässt sich gut destilliren, da es zum grössten Theil flüssig in die Vorlage übergeht und im flüssigen Zustand kurze Zeit beharrt, während das Acet-p-toluidin aus dem gasförmigen fast momentan in den festen Zustand übergeht und in Folge dessen die oben angegebenen Missstände bedingt.

Das Acet-m-brom-p-toluidin lässt sich auf dem Wasserbade in ein feines trocknes Pulver überführen; das gebromte acetylirte Derivat des käuflichen Gemisches hingegen schmilzt auf dem Wasserbade.

Während ich aus dem reinen Paratoluidin direct 80% Ausbeute an Acet-p-toluidin erhielt, erzielte ich (c. p.) aus dem käuflichen Toluidin nicht mehr als 19%. Da nun das Paratoluidin nur viermal theurer ist als das käufliche Toluidin, so ist die Darstellung des Meta-

bromtoluol's aus dem käuflichen Gemisch nicht billiger, als die aus dem reinen Paratoluidin, und ich habe darum, nachdem dies einmal festgestellt war, nur noch das letztere als Ausgangsmaterial verwendet.

Darstellung des Metacymol's.

Nach dem Vorgange meines Bruders brachte ich 50 Gr. in feine Stückchen geschnittenes Natrium und circa 80 Gr. wasser- und alkoholfreien Aether zusammen in eine geräumige Kochflasche, welche mit einem grossen Liebig'schen Kühler verbunden und in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz gestellt wurde. Hierauf goss ich durch den Kühler ein Gemisch von 120 Gr. Metabromtoluol und 115 Gr. Propylbromid und spülte das Rohr mit absolutem Aether nach. Nach $^3/_4$ Stunden tritt die Reaktion langsam ein und die Eismischung fängt durch die in Folge der Reaktion frei werdende Wärme an zu schmelzen. Die wässerige Kochsalzlösung muss vermittelst eines Hebers entfernt und neues Eis und Kochsalz hinzugefügt werden. Diese Operation wiederholt man mehrere Male. Auf diese Weise verläuft die Reaktion sehr langsam und ist erst in 8—10 Stunden beendet. Vor Allem ist darauf zu achten, dass die angewandten Materialien vollständig wasserfrei sind, da sich sonst fast ausschliesslich Propylalkohol, Propan, Hexan, Aetznatron und Bromnatrium bilden. Nach Beendigung der Reaction wird der Kolbeninhalt rasch filtrirt und das auf dem Filter zurückbleibende Bromnatrium mit Aether gut ausgewaschen. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende gelbliche Oel enthält als Verunreinigungen wesentlich: Hexan, Ditolyl und Brom-

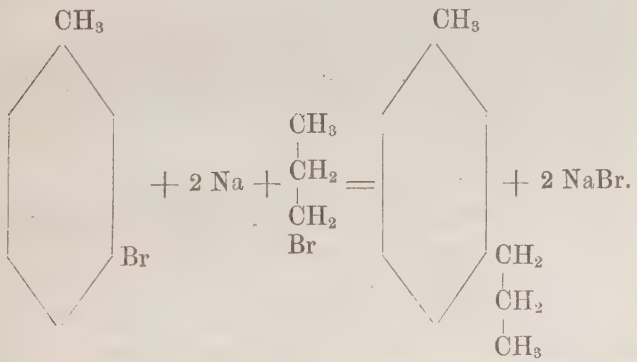
toluol. Das Bromtoluol kann man durch Fractioniren nicht vom Metacymol trennen, da die Siedepunkte dieser beiden Körper nicht weit auseinander liegen. Man muss daher das Bromtoluol auf andere Weise entfernen. Dies geschieht, indem man dasselbe in Ditolyl verwandelt. Zu dem Zwecke erhitzt man die gelbliche Flüssigkeit mit blankem Natrium am Rückflusskühler auf dem Wasserbade circa zwölf Stunden. Nach dieser Zeit sind die letzten Spuren des Bromgehaltes entfernt und die Flüssigkeit ist zur Fractionirung mit Hülfe des Linnemann'schen Aufsatzes geeignet. Die hauptsächlichsten Destillationsprodukte sind Hexan und Metacymol, während im Kölbchen ein braunschwarzes Harz zurückbleibt. Diese Substanz sollte im Wesentlichen aus Ditolyl und zwar aus Di-m-tolyl bestehen: Durch Sublimation einen reinen Körper daraus zu gewinnen, ist mir jedoch nicht gelungen, nur durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus Alkohol konnten farblose Krystalle erhalten werden, die ich einer weiteren Untersuchung bis jetzt noch nicht unterzogen habe.

Die Ausbeute an Metacymol ist keine gute; sie kann erhöht werden, wenn man, nachdem die Reaktion einmal ihren Anfang genommen hat, durch geeignetes Abkühlen den Process zu regelmässigem Verlaufe bringt. Man darf weder zu stark, noch zu schwach abkühlen. Bei zu starker Abkühlung, bei welcher die Reaktion sehr langsam geht resp. ganz aufhört, und andererseits bei höherer Temperatur und lebhafterem Verlauf findet grossentheils Bildung von Hexan statt, während ein beträchtlicher Theil des Metabromtoluol's im ersten Falle gar nicht angegriffen wird, im zweiten aus demselben vorzugsweise mit harzartigen Produkten untermengtes Metaditolyl zu entstehen scheint.

Das Metabromtoluol, welches bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur für sich von blankem Natrium

nicht angegriffen wird, scheint erst, wenn die Reaktion des Natriums auf Propylbromid eingetreten ist, in Mitleidenschaft gezogen zu werden. Bei zu langsamem Gang der Reaktion dürfte die Anregung eine zu geringe sein, bei zu raschem werden durch die stärkere Bewegung der Flüssigkeit sich dem Angriffe des Natriums stets neue Moleküle des Propylbromids darbieten und so das Metabromtoluol in beiden Fällen erst gegen Ende der Reaktion resp. gar nicht zur Umsetzung kommen, wonach die obigen Resultate, wie sie sich bei dem verschieden raschen Verlauf der Reaction herausgestellt haben, ihre einfache Erklärung finden.

Der Process verläuft folgendermassen:



Dieser Kohlenwasserstoff — Metamethyl-Normalpropyl-Benzol — ist eine sehr angenehm riechende, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von spec. Gewicht 0,863 bei 16° C., welche bei 176—177° C. (uncorr.) siedet.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ergaben sich folgende Zahlen:

0,1899 Gr. Substanz ergaben:

I. 0,6258 Gr. CO_2 = 0,1706 Gr. C = 89,8%.

II. 0,1918 Gr. H_2O = 0,0213 Gr. H = 11,2%.

Berechnet:	Gefunden:
C = 89,55%	89,8%
H = 10,45 „	11,2 „

Brom-Metacymol.

Bis jetzt sind nur vom Paracymol Halogenderivate dargestellt und zum Theil näher untersucht, und zwar sind das die folgenden: Monobromcymol, Monochlorcymol, Bibromcymol und Bichlorcymol.

Das Monobromcymol erhielt Landolph[1]) durch Einführen von Brom in mit Jod versetztes, gut gekühltes Cymol als eine wasserhelle, schwach cymolartig riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,269 bei 17,5° C. und 228—229° C. Siedepunkt. Durch Oxydation resultirte eine bei 203—204° C. schmelzende Monobromtoluylsäure, die sublimirbar ist und deren Calciumsalz in kaltem Wasser schwer löslich ist.

Das Monochlor-p-cymol stellte von Gerichten[2]) dar. Es ist eine farblose, fast geruchlose Flüssigkeit, welche bei 208—211° C. siedet und ein spec. Gew. von 1,014 bei 14° C. hat. Dieselbe liefert mit verdünnter Salpetersäure eine Monochlortoluylsäure vom Schmelzpunkt 194—196° C. (uncorr.), die in Wasser löslich ist.

Das Bichlor-p-cymol erhielt Valentiner durch Einleitung von Chlor in Monochlorcymol als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,5 spec. Gewicht und 237—244° C. Siedepunkt. Kekulé und Fleischer

[1]) Berl. Ber. V, 268.
[2]) Berl. Ber. X. 1249 u. XI. 364.
[3]) Inaug.-Dissert. Erlangen 1879.

stellten ein Chlorcymol dar durch Einwirken von Phosphorpentachlorid auf Carvacrol. Der Siedepunkt desselben liegt bei 214° C. Aus dem Tymol stellte von Gerichten ein Chlorcymol mit Phosphorpentachlorid dar. Der Siedepunkt desselben war 208—210° C.

Das Bibrom-p-Cymol stellte im hiesigen Laboratorium Herr Dr. Wimmel[1]) unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Claus dar.

Er fügte die berechnete Menge (2 Mol.) Brom allmälig in gut abgekühltes, mit Jod versetztes Paracymol. Das Bibromcymol ist eine farblose, in reinem Zustande ganz geruchlose, lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 273—274° C. (uncorr.) siedet.

Ein Monobromderivat des Metacymol's darzustellen war eine der von mir zu lösenden Aufgaben. Für einen vorläufigen Versuch wurden etwa 5 Gr. Metacymol in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst und dazu die zur Bildung von Monobromcymol nöthige Menge Brom (1 Mol.) gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst zugesetzt. Es entwickelte sich schon bei gewöhnlicher Temperatur schwach Bromwasserstoffgas, so dass also das Brom auf den Kohlenwasserstoff schon in der Kälte einwirkt; nach 4—5 Tagen war anscheinend die Reaktion beendet. Es resultirte nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs ein nur schwach gelbröthlich gefärbtes Oel, welches ich mit Wasserdämpfen überdestillirte und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium fraktionirte. Der Quecksilberfaden stieg dabei sofort auf 180° und bei 198—200° C. destillirte fast alles Oel, welches sich bis auf den letzten Tropfen destilliren liess, über. Der Siedepunkt war constant und liegt sehr nahe beim Siedepunkte des Metacymol's. Eine Brombestimmung ergab nur 6% Brom. Demnach war das erhaltene Produkt Metacymol vermischt

[1]) Inaug.-Dissert., Freiburg 1880.

mit wenig Monobromcymol. Beim Fraktioniren entwickelte sich keine Bromwasserstoffsäure; es war also kein Zersetzungsprodukt vorhanden.

Ein ähnliches Resultat erhielt ich, wenn ich die berechnete Menge Brom zu einer Lösung von Metacymol in wenig Schwefelkohlenstoff allmälig fliessen liess.

Da also Brom auf Metacymol in Schwefelkohlenstofflösung nicht energisch genug einwirkt, liess ich die berechnete Menge Brom direkt auf den Kohlenwasserstoff einwirken; dabei bin ich denn zu dem gewünschten Resultate gekommen.

Man lässt am Besten die berechnete Menge Brom in feinem Strahle in das Cymol einfliessen, während das Reaktionsgefäss, um jedes Erhitzen und damit verbundenes Verharzen zu vermeiden, unter fortwährendem Umschütteln mit kaltem Wasser gekühlt wird. Nach dem Eintragen der ganzen Brommenge stellt man das Gemisch an einen kühlen Ort, vor der Sonne geschützt. Durch die Einwirkung der direkten Sonnenstrahlen tritt eine lebhafte Reaktion, somit Erhitzung ein, wodurch man ein harziges Produkt erhält. Nach 24 Stunden ist die Einwirkung beendet. Alsdann schüttelt man das gelblichbraune Produkt mit conc. Kalilauge zur Entfernung der Bromwasserstoffsäure, sowie etwa überschüssig vorhandenen Broms, trennt das Oel von der Lauge vermittelst Scheidetrichter und destillirt das Rohprodukt mit Wasserdämpfen. Die ersten Antheile des Destillates enthalten gewöhnlich noch etwas unverändertes Metacymol. Im Destillationskolben bleibt eine feste, braune Masse zurück. Ich trocknete dieselbe und behandelte sie mit Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung erhielt ich einen weissen krystallisirenden Körper; von dessen eingehenderen Untersuchung ich jedoch, schon der geringen Menge wegen, die mir zur Disposition stand, Abstand genommen habe.

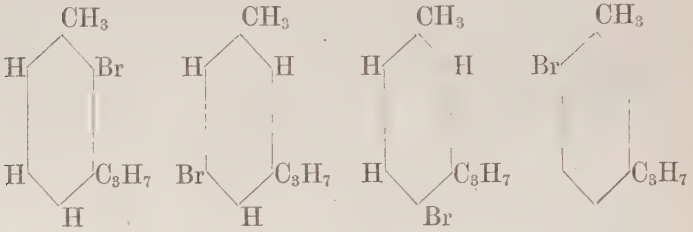
Das mit Wasserdämpfen übergetriebene Oel war farblos und hatte einen cymolartigen Geruch. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium unterwarf ich dasselbe der fraktionirten Destillation. Dazu benutzte ich zunächst einen gewöhnlichen Fraktionirkolben ohne Linnemann'schen Aufsatz. Der Quecksilberfaden stieg sofort auf 200° und alsdann allmälig von 200—240° C., wobei sich aber Bromwasserstoffsäure entwickelte. Im Fraktionirkölbchen blieb eine schwarze, harzartige Masse zurück. Das Entweichen der Bromwasserstoffsäure hat wahrscheinlich seinen Grund in der Zersetzung eines Bromproduktes, in welchem sich Brom in der Seitenkette befindet. Um das Bromcymol von diesem Körper zu trennen, destillirte ich dasselbe nochmals mit Wasserdämpfen, nachdem ich conc. Kalilauge in den Destillationskolben zum Bromcymol gefügt hatte. Jedoch auch auf diese Weise gelang es mir nicht, ein reines Produkt zu erhalten, da beim Fractioniren sich wieder Bromwasserstoffsäure bildete, ein Zeichen, dass das sich leicht zersetzende Nebenprodukt noch vorhanden war.

Das Bromatom ist demnach in dem Nebenprodukt ziemlich festgebunden. Ich machte nun den Versuch mit sehr conc. Kalilauge auf dem Luftbade, indem ich einige Stunden nicht allzustark erhitzte. Hierauf trennt man das Bromcymol von der Kalilauge, befreit es vom Wasser vermittelst Chlorcalcium und fraktionirt es. Dabei blieb zwar eine geringe Menge tiefbraun gefärbter Harzmasse zurück, allein es entwickelte sich keine Bromwasserstoffsäure mehr.

Die Ausbeute ist beim Einhalten obiger Daten eine befriedigende zu nennen. Wenngleich der grösste Theil des Oels vor dem constanten Siedepunkt überdestillirt, so kann man aus diesem doch noch richtig siedendes Bromcymol erhalten, wenn man noch etwas Brom zu dem Oel setzt und das Produkt auf die angegebene Weise weiter behandelt.

Welche Stelle das Bromatom in diesem Brommetacymol einnimmt, darüber habe ich noch keine weiteren Untersuchungen anstellen können: der Theorie nach ist die Möglichkeit von **4** Isomeren gegeben, entsprechend den folgenden Formeln:

I. II. III. IV.



Von Gerichten hat nachgewiesen, dass bei einfacher Chlorirung und Bromirung des Paracymol's das Halogen stets in die Orthostellung zur Methylgruppe tritt; es wäre daher auch wohl anzunehmen, dass bei einfacher Chlorirung und Bromirung des Metacymol's das Halogen zur Methylgruppe in die Orthostellung träte, zumal sich die Orthoverbindungen verhältnissmässig am leichtesten bilden. Weitere Schlüsse lassen sich vielleicht aus den Oxydationsprodukten ziehen.

Das Monobrommetacymol ist eine farblose, cymolartig riechende, lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 235—237° C. siedet. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen leicht in Aether und Alkohol auf; beim Aufbewahren nimmt es allmählig schwach gelbliche Färbung an.

Der Beweis dafür, dass wirklich ein Monobromcymol vorliegt, wurde durch die folgenden Analysen geliefert.

Die Brombestimmung geschah durch Glühen der Substanz mit chlorfreiem Aetzkalk und Bestimmung des Brom's als Bromsilber.

S = 0,1487 Gr. ergaben:
0,1288 Gr. AgBr = 0,056 Gr. Br = 36,8%.

Berechnet:	Gefunden:
Br 37,5%	36,8%

Eine Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:
α) 0,175 Gr. Substanz ergaben:
0,365 Gr. CO_2 = 0,099 Gr. C = 56,57% C.
β) 0,175 Gr. Substanz ergaben:
0,1065 Gr. H_2O = 0,0118 Gr. H = 6,71% H.

Theorie:	Gefunden:
C = 56,34%	56,57%
H = 6,10 „	6,71 „

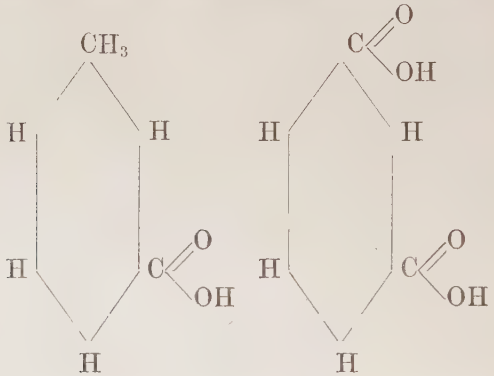
Gesammtresultat.

Theorie:	Gefunden:
C = 56,34%	56,57%
H = 6,10 „	6,71 „
Br = 37,56 „	36,8 „
Summa: 100,00	100,08

Oxydation des Metacymol's durch verdünnte Salpetersäure:

Isophtalsäure.

Aus dem Metacymol können durch successive Oxydation der Theorie nach zwei Säuren entstehen, nämlich: 1) die Metatoluylsäure und 2) die Isophtalsäure.



Bei der langsamen Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liesse sich die Bildung von Metatoluylsäure erwarten, indem von den beiden Seitenketten nur die, die grössere Anzahl von Kohlenstoffatomen enthaltende, Propylgruppe zur Umsetzung gelangt und zur Carboxylgruppe oxydirt wird, während bei energischerer Einwirkung beide Seitenketten zu Carboxylgruppen oxydirt werden, also die Isophtalsäure entsteht.

Zwei Gr. Kohlenwasserstoff wurden mit 20 Gr. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 und dem dreifachen Volumen Wasser auf dem Luftbade am Rückflusskühler ungefähr zwanzig Stunden stark erhitzt. Es fand keine Einwirkung statt, da das Oel unverändert auf der Flüssigkeit schwamm. Ich erhitzte nun das Gemisch im geschlossenen Rohre; bis 140° C. findet auch dabei kaum

Einwirkung statt, und erst beim Erhitzen auf 150° C. erhält man einen weissen krystallinischen Körper. Ich entfernte die anhängende Salpetersäure von demselben durch Auswaschen mit Wasser und krystallisirte ihn aus Wasser um. Er ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt aber aus heissem Wasser beim Erkalten in farblosen Nadeln und zeigt ganz und gar das Verhalten der Isophtalsäure. Sein Schmelzpunkt liegt über 300° C.

Um nun mit aller Bestimmtheit festzustellen, dass der vorliegende Körper wirklich Isophtalsäure ist, stellte ich das Bariumsalz der erhaltenen Säure dar, indem ich zu der heissen wässrigen Lösung derselben vorsichtig chemisch reinen Aetzbaryt setzte und den Ueberschuss an Aetzbaryt durch Einleiten von Kohlensäure unter Kochen ausfällte. Das Filtrat vom kohlensauren Baryt wurde sodann eingedampft und lieferte ein in heissem Wasser leicht lösliches Barytsalz, das sich in kleinen, schwach gelb gefärbten Prismen absetzte und bei der Krystallwasserbestimmung (150° C.) 3 Mol. H_2O ergab. (15,6% H_2O gefunden, 15,2% berechnet).

Aus dem Bariumsalz wurde endlich noch das Silbersalz dargestellt durch Fällen der Lösung des ersteren mit salpetersaurem Silber. Das Silbersalz ist in Wasser sozusagen unlöslich; es zeigt die charakteristische Eigenthümlichkeit des isophtalsauren Silbers, beim Erhitzen sich sehr stark aufzublähen. Man muss daher bei der Bestimmung dieses Salzes äusserst vorsichtig sein.

0,560 Gr. Substanz ergaben

0,319 Gr. Ag = 56,97% Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag 56,84%	56,97%

Das erhaltene Oxydationsprodukt ist also **unzweifelhaft** Isophtalsäure.

Trotz mannigfacher Versuche ist es mir nicht ge-

lungen die Metatoluylsäure darzustellen. Die verdünnte Salpetersäure scheint mir in der hohen Temperatur den Kohlenwasserstoff, wenn sie denselben einmal angreift, direkt ganz zu oxydiren.

Die Oxydationsversuche mit Chromsäure, in Eisessig gelöst, führten ebenfalls nicht zu dem erwünschten Ziele, da die Chromsäure in der Kälte zu schwach, dagegen beim Erwärmen zu energisch einwirkt, so dass die gebildete Säure verbrannt wird.

Versuche zur Nitrirung des Metacymol's: Nitroïsophtalsäure.

Während aus dem Paracymol leicht Nitroderivate erhalten werden, scheint dies beim Metacymol nicht der Fall zu sein:

Bringt man in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4, welche man auf 50° C. erhitzt, allmählich Paracymol, so erhält man ein Mononitrocymol; lässt man Paracymol mit rauchender Salpetersäure einige Tage stehen, so bildet sich Dinitrocymol.

Ein ganz anderes Verhalten zeigt das Metacymol gegen Salpetersäure.

Zwei Gr. Metacymol wurden mit circa 15 Gr. rauchender Salpetersäure erhitzt, zuerst auf dem Wasserbade, alsdann, da keine Reaction eintrat, auf dem Luftbade: Das Cymol blieb jedoch auch im **letzten** Fall **unverändert.** Ich schloss es daher mit rauchender Salpetersäure in ein Rohr ein und erhitzte dieses nach und nach auf immer höhere Temperatur. Erst bei 160—170° C. tritt eine Reaktion ein: Das Oel ist dann in der Röhre vollkommen verschwunden, dagegen ein weisser

krystallinischer Körper ausgeschieden. Diesen trennte ich von der Salpetersäure und erhitzte ihn auf 125° C., um die noch anhängende Salpetersäure zu entfernen. Diese Methode zur Entfernung der Salpetersäure musste ich anwenden, da sich das erhaltene Produkt wegen seiner ungemeinen Löslichkeit in Wasser nicht mit Wasser auswaschen liess.

Bei der nähern Untersuchung des so erhaltenen Produktes ergab sich, dass ich zwar ein Nitroprodukt, zugleich aber auch ein Oxydationsprodukt erhalten hatte. Mittelst der Stickstoffreaktion liess sich Stickstoff in beträchtlicher Menge nachweisen und zugleich gab sich die Verbindung als eine starke Säure zu erkennen. Das erhaltene Produkt ist demnach eine Nitrosäure und zwar zeigte dieselbe alle Eigenschaften der **Nitroïsophtalsäure.** Sie ist in Alkohol und ebenso in kaltem Wasser leicht löslich; ihr Bariumsalz dagegen ist in Wasser schwer löslich und färbt sich beim Eindampfen röthlich. Den Schmelzpunkt der erhaltenen Säure fand ich bei 245° C. (uncorr.), während die Nitroïsophtalsäure bei 245° C. schmilzt.

Damit erklärt sich dann auch die eben angeführte Beobachtung, das das Barytsalz der Isophtalsäure beim Eindampfen sich gelb färbt; es sind eben dort auch schon geringe Mengen der nitrirten Säure gebildet.

Die Versuche, durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Metacymol die Oxydation zu vermeiden und ein nitrirtes Cymol zu erhalten, lieferten gleichfalls nicht das gewünschte Resultat. Denn selbst bei tagelangem Erhitzen auf 150—160° C. findet keine Einwirkung statt und erst bei 160—170° C. geht die Reaktion plötzlich vor sich, dann tritt aber immer auch zugleich Oxydation ein. Nun machte ich einen Nitrirungsversuch mit krystallisirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure.

Zu dem Zwecke brachte ich zwei Gr. Substanz mit fünfzehn Gr. rauchender Salpetersäure und fünf Gr. krystallisirter Schwefelsäure in einem Kölbchen zusammen und erhitzte zwei Tage im Wasserbade. Es fand keine Einwirkung statt. Gleiche Mengen erhitzte ich im geschlossenen Rohr im Wasserbade zwei Tage. Da auch jetzt noch keine Reaktion eintrat, so erhitzte ich das Rohr auf 106° C. Die Reaktion trat plötzlich so heftig ein, dass das Rohr zertrümmert wurde.

Ich machte nun einen letzten Versuch mit rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung; allein auch dieser Versuch führte nicht zu dem gewünschten Ziele.

Es scheinen sich demnach die Nitroderivate des Metacymol's im Gegensatz zum Paracymol nur äusserst schwer zu bilden.

Ein wichtiges Reagenz zur Unterscheidung des Metacymol's von Paracymol ist also rauchende Salpetersäure.

Metacymolsulfonsäuren:

$C_{10}H_{13}SO_3H$.

Th. Stüsser erhielt durch Erhitzen von Metacymol mit dem fünffachen Volumen reiner conc. Schwefelsäure auf dem Luftbade am Rückflusskühler zwei Metacymolsulfonsäuren, welche er durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Bariumsalze von einander trennte. Die das schwer lösliche Bariumsalz bildende Säure wurde mit dem Zeichen α, die andere mit β bezeichnet. Von der α-Sulfosäure wurden die Säure selbst, sowie deren Kupfer-, Blei-, Calcium-, Silber- und Kaliumsalz, von der β-Säure nur das Sulfonchlorid und Sulfamid dargestellt.

Zunächst war die Frage noch zu erledigen, welche

in der Mittheilung von Claus und Stüsser[1]) über die Metacymol-α-Sulfonsäure unerledigt blieb, unter welchen Bedingungen vorzugsweise die α- resp. β-Sulfonsäure vorzugsweise erhalten wird. Es wurden daher folgende Versuche gemacht:

Versuch I.

Zwei Gr. Metacymol wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit circa zwanzig Gr. reiner conc. Schwefelsäure zwei Tage tüchtig geschüttelt. Dér Kohlenwasserstoff färbt sich zwar braun, aber die Einwirkung war zu gering, als dass es sich der Mühe gelohnt hätte, das entstandene Produkt einer nähern Untersuchung zu unterwerfen.

Versuch II.

Die beim ersten Versuche angewandten Mengen wurden nun auf dem Wasserbade auf circa 50° C. erhitzt; dabei löst sich das Metacymol allmählig in der conc. Schwefelsäure auf. Die klare, bräunlich gefärbte Flüssigkeit goss ich vorsichtig in Wasser, um dadurch Erhitzen, mithin Harzbildung zu vermeiden. Unter Erwärmen auf dem Luftbade neutralisirte ich die Lösung mit reinem Bariumcarbonat. Hierauf wurde filtrirt und der Rückstand gut mit Wasser ausgekocht, um das schwer lösliche Bariumsalz möglichst vollständig in Lösung zu bringen. Die beiden Salze, welche sich in der Lösung befanden, suchte ich nach der Methode von Th. Stüsser vermittelst fraktionirter Krystallisation zu trennen. Das schwer lösliche Bariumsalz krystallisirt in Blättchen, das leicht lösliche in stumpfen Nädelchen vermischt mit warzenförmigen Kryställchen. Beim Eindampfen beginnt alsbald das schwerlösliche Barytsalz

[1]) Berl. Ber. 13, 900.

sich in mikroskopisch kleinen, hexagonalen Blättchen an der Oberfläche abzuscheiden. Man thut gut, diese Ausscheidungen von Zeit zu Zeit mit Hülfe eines Spatels zu entfernen, um die Flüssigkeit weiter eindampfen zu können.

Das aus den letzten Mutterlaugen erhaltene leicht lösliche Salz wurde zur vollkommenen Reinigung wieder in wenig kaltem Wasser aufgenommen und die Lösung nach dem Filtriren zur Trockne gedampft. Erhalten wurde so im Ganzen:

1) leicht lösliches Salz . . 0,54 Grm.
2) schwer lösliches Salz . . 2,53 „

Summa: 3,07 Grm.

Versuch III.

Zwei Gr. Metacymol wurden mit circa zwanzig Gr. reiner conc. Schwefelsäure im Wasserbade auf 90—100° C. erhitzt. Das Cymol löst sich bei dieser Temperatur sofort in der conc. Schwefelsäure. Die Lösung war tiefbraun gefärbt. Mit derselben wurde nach oben angegebener Weise verfahren. Die Ausbeute an Barytsalzen betrug jetzt:

1) leicht lösliches Salz . . 0,87 Grm.
2) schwer lösliches Salz . . 2,31 „

Summa: 3,18 Grm.

Versuch IV.

Zwanzig Grm. reine conc. Schwefelsäure wurden im Oelbad am Rückflusskühler auf 180° C. erhitzt und alsdann allmählig zwei Grm. Metacymol durch den Kühler zufliessen lassen. Das Kölbchen füllt sich mit dem Dampf des siedenden Cymols an und in sehr kurzer Zeit ist alles Cymol in der Schwefelsäure gelöst. Die homogene Flüssigkeit ist tief schwarz gefärbt. Sobald

man kein Cymol mehr zufliessen lässt, muss man die Temperatur auf 150° C. erniedrigen, auf welcher Temperatur man die Flüssigkeit zehn Minuten hält und dann das Oelbad erkalten lässt.

Die homogene Masse nach der bekannten Methode behandelt ergab an Baryumsalzen:

1) an leicht löslichem Salz . . 1,57 Grm.
2) an schwer löslichem Salz . . 1,53 „

Summa: 3,10 Grm.

Versuch V.

Zehn Gr. reine conc. Schwefelsäure erhitzte ich im Oelbad am Rückflusskühler auf 180° C. und liess ein Grm. Metacymol zufliessen. Die Temperatur hielt ich constant auf 180° C. Nach ungefähr sieben Minuten trat starkes Aufblähen und Verkohlung in Folge von Zersetzung ein. Die Behandlung auf die beschriebene Weise ergab nur eine minimale Ausbeute an Barytsalzen.

Es ergibt sich aus diesen Resultaten wohl unzweifelhaft die Thatsache, dass die Entstehungsbedingungen der verschiedenen Säuren verschiedene sind. Die Säure, welche das schwerlösliche Barytsalz bildet, entsteht, wie obige Zahlen beweisen, vorzugsweise in niederer, die das leicht lösliche Salz bildende vorzugsweise in höherer Temperatur. Ein gleiches Verhalten bei der Sulfonirung ist nicht nur bei den anderen Cymolen, sondern auch beim Phenol und Cumol beobachtet worden.

Von Claus und Stüsser wurden namentlich die Salze der Metacymol-α-sulfonsäure und nur das Chlorid[1]) und Amid der Metacymol-β-sulfonsäure dargestellt und

[1]) In der Mittheilung (Berl. Ber. 13, 901) ist durch ein unliebsames Versehen als Chlorid und Amid der α-Sulfonsäure angegeben, was für die entsprechenden Verbindungen der β-Sulfonsäure gilt.

untersucht. Ich habe daher, um diese Lücken auszufüllen, mein Augenmerk hauptsächlich auf das Studium des Chlorid's und Amid's der α-Sulfonsäure und der Salze der β-Sulfonsäure gerichtet.

Metacymol-α-sulfonchlorid.

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ C_3H_7 \\ SO_2Cl \end{cases}$$

Wie es für das β-sulfonsaure Barytsalz angegeben ist, wirkt auch auf das α-sulfonsaure Salz PCl_5 in offenem Gefäss bei 100° C. nicht ein.

Desshalb erhitzte ich vier Gr. des Salzes mit wenig mehr als der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr auf 150—160° C. Beim Oeffnen des Rohres entwich Salzsäure. Den Röhreninhalt schüttelte ich in einem Scheidetrichter mit Wasser und Aether, liess das Wasser abfliessen und reinigte die ätherische Lösung durch Filtriren. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein braunes, klares Oel, welches unter keinen Umständen zur Krystallisation gebracht werden kann.

Es unterscheidet sich demnach das α-Sulfonchlorid von dem Metacymol-β-sulfonchlorid durch seinen Aggregatzustand. Während das Erstere ein Oel ist, ist das Letztere ein fester krystallisirter Körper vom Smp. 175° C. (uncorr.)

Metacymol-α-sulfamid.

$$C_6H_5 \begin{cases} CH_3 \\ C_3H_7 \\ SO_2NH_2 \end{cases}$$

Beim Einleiten von Ammoniak in die absolut ätherische Lösung von Metacymol-α-sulfonchlorid scheidet sich ein weisser Niederschlag von Chlorammonium aus. Nachdem genügend Ammoniak eingeleitet war, wurde die Flüssigkeit filtrirt. Nach dem schnellen Verdunsten des Aether's blieb ein fast farbloses Oel zurück, welches in kurzer Zeit fest wurde. Das fest gewordene Produkt presste ich, um das etwa noch anhaftende unveränderte Oel möglichst zu entfernen, stark zwischen Filtrirpapier. Hierauf krystallisirte man es aus absolutem Aether mehrere Male um und erhielt so eine schneeweisse, Blättchen bildende Masse, die bei 77° C. (uncorr.) schmilzt. Dieselbe repräsentirt jedoch noch nicht das reine Sulfamid, sondern muss noch aus Wasser umkrystallisirt werden; alsdann schmilzt sie bei 90° C. (uncorr.)

Während also das Metacymol-α-sulfamid ein schneeweisser fester Körper ist, konnte das Metacymol-β-sulfamid bisher nur als ein braunes Oel erhalten werden.

Metacymol-β-sulfonsäure.

Die Metacymol-β-sulfonsäure wurde aus dem leichtlöslichen Barytsalz durch genaues Ausfällen des Baryt's mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Nach dem Eindampfen des Filtrates bis auf ein äusserst geringes Volumen schied sich beim Erkaltenlassen Nichts aus; erst wenn die conc. Lösung über concentrirter Schwefelsäure im Exsiccator steht, krystallisiren Nädelchen aus; auf Platinblech erhitzt schmelzen die Krystalle und verbrennen ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Da die Säure ungemein hygroscopisch ist, konnten weder Krystallwasser- noch Schmelzpunktbestimmungen von den Krystallen gemacht werden.

Metacymol-β-sulfonsaures Blei.

$$\left(C_6H_3\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\SO_3\end{cases}\right)_2 Pb + 3\,H_2O.$$

Dieses Salz erhielt ich durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Blei; dasselbe ist in Wasser bedeutend leichter löslich als das meta-α-sulfonsaure Blei; es scheint in kaltem Wasser fast ebenso leicht löslich, als in heissem Wasser zu sein, wenigstens kann man es durch Erkaltenlassen einer heissen conc. Lösung nicht krystallisirt erhalten, erst bei weiterem Eindampfen scheidet es sich in krystallinischen Krusten, aber niemals wie das α-sulfonsaure Blei in deutlichen Krystallen ab.

Es enthält auffallender Weise dieselbe Menge Krystallwasser wie das α-Salz.

I. 0,3884 Gr. Substanz lufttrocken gaben beim Erhitzen auf 125° C. 0,0315 Gr. = 8,10% H_2O ab.

II. 0,3569 Gr. des entwässerten Salzes lieferten beim Glühen mit reiner Schwefelsäure 0,167 Gr. Pb SO_4 = 31,91% Pb.

Theorie:	Gefunden:
Pb = 32,57%	31,91%
H_2O = 7,86 „	8,10 „

Metacymol-β-sulfonsaurer Kalk.

$$\left(C_6H_5\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\SO_3\end{cases}\right)_2 Ca + 2\ H_2O.$$

Er wird durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Kalk erhalten und unterscheidet sich von dem α-sulfonsauren Kalk wieder durch seine leichtere Löslichkeit in Wasser, sowie dadurch, dass er krystallinische Krusten bildet, während Letzterer in kleinen, sechsseitigen Prismen krystallisirt. Der Krystallwassergehalt ist in beiden Salzen derselbe.

I. 0,3148 Gr. Substanz lufttrocken gaben beim Erhitzen auf 125° C. 0,0232 Gr. = 7,36% Wasser ab.

II. 0,4741 Gr. entwässerte Substanz ergaben beim Glühen mit reiner Schwefelsäure 0,125 Gr. $CaSO_4$ = 7,80% Ca.

Theorie:	Gefunden:
Ca = 8,58%	7,80%
H_2O = 7,13 „	7,36 „

Von den übrigen Salzen seien nur noch das Metacymol-β-sulfonsaure Kupfer

$$\left(C_6H_3\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\SO_3\end{cases}\right)_2 Cu + 4\,H_2O$$

erwähnt, welches durch Zerlegung des leicht löslichen Bariumsalzes mit schwefelsaurem Kupfer dargestellt wurde, in Wasser sehr leicht mit grüner Farbe löslich ist und mit vier Molekülen Krystallwasser in kleinen Blättchen krystallisirt.

0,290 Gr. lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 125° C. 0,0357 Gr. = 12,31% H_2O.

Theorie:	Gefunden:
H_2O = 12,83%	12,31%

Das metacymol-β-sulfonsaure Silber endlich

$$\left(C_6H_5\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\SO_3Ag\end{cases}\right)$$

versuchte ich durch Ausfällen der concentrirten Lösung des Barytsalzes mit salpetersaurem Silber darzustellen. Diese Methode ist jedoch nicht zu empfehlen, da das Salz auch in kaltem Wasser immerhin so leicht löslich ist, dass beim Auswaschen desselben der grösste Theil verloren geht. Uebrigens scheint es nicht sehr beständig zu sein, sondern färbt sich am Licht.

Die Salze der β-Säure scheinen sich demnach durchgehends von den Salzen der α-Säure durch ihre leichtere Löslichkeit in Wasser, sowie ihre Krystallform zu unterscheiden.

Am Schluss meiner Arbeit erlaube ich mir einer angenehmen Pflicht nachzukommen, indem ich meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professor Dr. A. Claus und Hofrath Dr. L. von Babo für die mir während meiner hiesigen Studienzeit stets in freundlichster Weise gewährte Unterweisung und Unterstützung meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Freiburg i. B., im September 1881.

L. Stüsser.